

**METHOD FOR MANUFACTURING CELLULOSE ESTER FILM,  
CELLULOSE ESTER FILM, POLARIZING PLATE USING THE  
SAME AND DISPLAY DEVICE**

<p><b>[71] Applicant:</b> KONICA CORP</p> <p><b>[72] Inventors:</b> MURAKAMI TAKASHI;; YAJIMA TAKATOSHI</p> <p><b>[21] Application No.:</b> JP2001021527</p> <p><b>[22] Filed:</b> 20010130</p> <p><b>[43] Published:</b> 20020730</p> <p><b>[30] Priority:</b> JP 2000025214 20000202 ...</p> <p><a href="#"><u>Go to Fulltext</u></a>      <a href="#"><u>Get PDF</u></a></p>	<p>[No drawing]</p>
<p><b>[57] Abstract:</b></p> <p><b>PROBLEM TO BE SOLVED:</b> To provide a method for manufacturing a cellulose ester film, reducing the contamination of a peeling roll, the cellulose ester film obtained by the manufacturing method and reduced in curling and having high tear strength, and a polarizing plate and a display device using the same.</p> <p><b>SOLUTION:</b> The cellulose ester film is manufactured by a solution casting film forming method using a dope with a solid concentration of 21 mass % or more containing one or more kind of cellulose ester, which contains cellulose ester having a 2-4C acyl group as a substituent and simultaneously satisfies formula (I-a): <math>2.3 \leq X + Y \leq 3.0</math> and formula (II): <math>0 \leq X \leq 2.5</math> when a degree of substitution of an acetyl group is set to X and a degree of substitution of a propionyl group or a butyryl group is set to Y, and an organic solvent.</p> <p><b>[51] Int'l Class:</b> B29C04128 B29C04146 B29C04152 C08J00518 C08K00300 C08K00500 C08L00110 G02B00530 B29K00100 B29L00700</p>	



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-210766  
(P2002-210766A)

(43) 公開日 平成14年7月30日 (2002.7.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	2 H 0 4 9
41/46		41/46	4 F 0 7 1
41/52		41/52	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-21527(P2001-21527)  
(22) 出願日 平成13年1月30日 (2001.1.30)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-25214(P2000-25214)  
(32) 優先日 平成12年2月2日 (2000.2.2)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-215754(P2000-215754)  
(32) 優先日 平成12年7月17日 (2000.7.17)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-346388(P2000-346388)  
(32) 優先日 平成12年11月14日 (2000.11.14)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001270  
コニカ株式会社  
東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
(72) 発明者 村上 隆  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内  
(72) 発明者 矢島 孝敏  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースエステルフィルムの製造方法、セルロースエステルフィルム、それを用いる偏光板及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】 剥離ロールの汚れが少ないセルロースエステルフィルムの製造方法、及びその製造方法により、カールが少なく、且つ、高い引き裂き強度を有するセルロースエステルフィルム、それを用いる偏光板及び表示装置を提供する。

【解決手段】 炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとした時、前記式(I-a)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルを含む1種以上のセルロースエステルと有機溶媒とを含有し、且つ、固形分濃度が21質量%以上のドープを用いて溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとした時、下記式(I-a)及び(II)を同時に満たすセルロースエステルを含む1種以上のセルロースエステルと有機溶媒とを含有するドーブを用いて溶液流延製膜法によりセルロースエステルフィルムを製造する方法において、該ドーブが21質量%以上の固形分濃度を有し、且つ、該ドーブを支持体上に流延し、ウェブ(ドーブ膜)を形成後、該支持体から該ウェブ(ドーブ膜)を剥離することを特徴とするセルロースエステルフィルムの製造方法。

(I-a)  $2.3 \leq X+Y \leq 3.0$

(II)  $0 \leq X \leq 2.5$

【請求項2】 前記式(I-a)が下記式(I-b)で表されることを特徴とする請求項1に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。(I-b)  $2.6 \leq X+Y \leq 3.0$

【請求項3】 有機溶媒がメチレンクロライドを含有することを特徴とする請求項1または2に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項4】 前記ドーブが、融点が25℃以上の可塑剤Aと融点が25℃未満の可塑剤Bとを合計で1～20質量%含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項5】 前記ドーブが、融点が20℃以下の紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項6】 前記ドーブが微粒子を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項7】 セルロースエステルフィルムの20Hzにおけるインピーダンスの絶対値が $4 \times 10^5 \Omega$ 以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項8】 支持体からウェブ(ドーブ膜)を剥離後、該ウェブ(ドーブ膜)の残留溶媒量が35質量%以下の状態から、テンターをかけながら、該残留溶媒量が10質量%以下になるまで乾燥させる工程を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項9】 搬送速度30～150m/分で支持体上にウェブ(ドーブ膜)を形成することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項10】 セルロースエステルフィルムの乾燥膜厚が20～65μmであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルム

の製造方法。

【請求項11】 支持体からウェブ(ドーブ膜)を剥離する際に、剥離張力190N/m以下で剥離し、更に搬送張力190N/m以下で乾燥させることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項12】 Yがプロピオニル基の置換度であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のセルロースエステルフィルムの製造方法。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項に記載の製造方法で作製されたことを特徴とするセルロースエステルフィルム。

【請求項14】 請求項13に記載のセルロースエステルフィルムを有することを特徴とする偏光板。

【請求項15】 請求項14に記載の偏光板を有することを特徴とする表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセルロースエステルフィルムの製造方法、セルロースエステルフィルム、それを用いる偏光板及びそれを用いる表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、薄型軽量化ノートパソコンの開発が進んでいる。それに伴って、液晶ディスプレイあるいは有機ELディスプレイに用いられる、偏光板の保護フィルムもますます薄膜化、高性能化への要求が強くなってきている。偏光板用保護フィルムには、一般的にトリアセチルセルロースフィルムが広く使用されているが、薄膜化の為に、高い耐傷性が要求される。

【0003】トリアセチルセルロースフィルムには滑り性(耐ブロッキング)の改善や耐傷性の改善のために、例えば、特開昭62-37113号や特開昭61-94725号などに記載されているように、種々の粒子等を含有させたり、塗布したりすることが知られている。例えば、特開平7-11055号には、表面にメチル基を有する微粒子と添加方法が提案され、微粒子の凝集を防止する方法が記載されている。しかしながら、滑り性を上げるためにフィルム中に微粒子を多く添加すると、滑り性がよくなり耐傷性は改善されるが、フィルムのクリア性を表す濁度が悪化してしまうという問題点があり、充分な耐傷性と充分なクリア性が要求される偏光板保護フィルムとして用いるには、未だ不十分であった。

【0004】また、特開平9-90101号には、酢酸基及びプロピオン酸基を有する脂肪酸セルロースエステルからなる光学用フィルムを用いることにより、耐熱性、耐湿熱性が向上し、カール等による光学歪みのすくない偏光フィルムを得る方法が知られている。

【0005】しかしながら、上記記載の技術を用いても得られたセルロースエステルフィルムのカールの低減は十分ではなく、引き裂き強度も十分ではなく、また、セ

ルコースエステルフィルムの製造時、剥離ロールに汚れが付着する等の問題点がみられた。そこで、上記記載のような問題点の解決が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、剥離ロールの汚れが少ないセルコースエステルフィルムの製造方法、及びその製造方法により、カールが少なく、且つ、高い引き裂き強度を有するセルコースエステルフィルム、それを用いる偏光板及び表示装置を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の項目1～16によって達成された。

【0008】1. 炭素原子数2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をXとし、プロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとした時、上記式(I-a)及び(II)を同時に満たすセルコースエステルを含む1種以上のセルコースエステルと有機溶媒とを含有するドープを用いて溶液流延製膜法によりセルコースエステルフィルムを製造する方法において、該ドープが21質量%以上の固形分濃度を有し、且つ、該ドープを支持体上に流延し、ウェブ(ドープ膜)を形成後、該支持体から該ウェブ(ドープ膜)を剥離することを特徴とするセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0009】2. 上記式(I-a)が上記式(I-b)で表されることを特徴とする前記1に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0010】3. 有機溶媒がメチレンクロライドを含有することを特徴とする前記1または2に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0011】4. 前記ドープが、融点が25℃以上の可塑剤Aと融点が25℃未満の可塑剤Bとを合計で1～20質量%含有することを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0012】5. 前記ドープが、融点が20℃以下の紫外線吸収剤を含有することを特徴とする前記1～4のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0013】6. 前記ドープが微粒子を含有することを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0014】7. セルコースエステルフィルムの20Hzにおけるインピーダンスの絶対値が $4 \times 10^5 \Omega$ 以上であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0015】8. 支持体からウェブ(ドープ膜)を剥離後、該ウェブ(ドープ膜)の残留溶媒量が35質量%以下の状態から、テンターをかけながら、該残留溶媒量が10質量%以下になるまで乾燥させる工程を有すること

を特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0016】9. 搬送速度30～150m/分で支持体上にウェブ(ドープ膜)を形成することを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0017】10. セルコースエステルフィルムの乾燥膜厚が20～65 $\mu$ mであることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0018】11. 支持体からウェブ(ドープ膜)を剥離する際に、剥離張力190N/m以下で剥離し、更に搬送張力190N/m以下で乾燥させることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0019】12. Yがプロピオニル基の置換度であることを特徴とする前記1～11のいずれか1項に記載のセルコースエステルフィルムの製造方法。

【0020】13. 前記1～12のいずれか1項に記載の製造方法で作製されたことを特徴とするセルコースエステルフィルム。

【0021】14. 前記13に記載のセルコースエステルフィルムを有することを特徴とする偏光板。

【0022】15. 前記14に記載の偏光板を有することを特徴とする表示装置。以下、本発明を詳細に説明する。

【0023】本発明のセルコースエステルフィルムの製造方法は、炭素原子数が2～4のアシル基を置換基として有し、アセチル基の置換度をX、またプロピオニル基またはブチリル基の置換度をYとして、前記式(I-a)及び(II)を同時に満たすセルコースエステルを、有機溶媒に溶解させてセルコースエステルドープとし、該ドープを用いて溶液流延製膜法で製膜するセルコースエステルフィルムの製造方法であり、そのドープ中の固形分の濃度を21.0質量%以上に調製することに特徴がある。ドープ中の固形分とは、セルコースエステル、添加剤等有機溶媒中に溶解している構成成分を表す。

【0024】更に好ましくは、前記式(I-b)及び(II)を同時に満たすセルコースエステルを用い、特に好ましくは、アセチル置換度Xが2.0未満であるセルコースエステルを用いて溶液流延製膜法で製膜するセルコースエステルフィルム及びその製造方法である。

【0025】本発明に係るセルコースエステルの原料のセルコースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ(針葉樹または広葉樹由来)、ケナフなどを挙げることが出来る。またそれらから得られたセルコースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することが出来る。本発明に係るセルコースエステルは、セルコース原料をアシル化剤が酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸)である場合には、酢酸のような

有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応して得られる。

【0026】アシル化剤が酸クロライド ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCl}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COCl}$ ) の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には、特開平10-45804号に記載の方法等を参考にして合成することが出来る。また、本発明に係るセルロースエステルは各置換度に合わせて上記アシル化剤量を調製混合して反応させたものであり、セルロースエステルはこれらアシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。

【0027】セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものであり、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が置換された数を置換度という。例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している (実際には2.6~3.0)。

【0028】本発明に係るセルロースエステルとしては、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基あるいはブチレート基が結合したセルロースエステルが挙げられる。なお、ブチレートを形成するブチリル基としては、直鎖状でも、分岐していてもよい。

【0029】プロピオネート基を置換基として含むセルロースアセテートプロピオネートは耐水性が優れ、液晶画像表示装置用のフィルムとして有用である。

【0030】アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96の規定に準じて測定することが出来る。

【0031】本発明に係るセルロースエステルの数平均分子量は、70,000~250,000が、成型した場合の機械的強度が強く、且つ、適度なドーパ粘度となり好ましく、更に好ましくは、80,000~150,000である。

【0032】本発明に係る有機溶媒としては、セルロースエステルを溶解でき、かつ、適度な沸点であることが好ましく、例えばメチレンクロライド、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等を挙げることが出来るが、メチレンクロライド等の有機ハロゲン化合物、ジオキソラン誘導体、酢酸メチル、酢酸エチル、ア

セトン等が好ましい有機溶媒 (即ち、良溶媒) として挙げられる。

【0033】また、下記の製膜工程に示すように、溶媒蒸発工程において支持体上に形成されたウェブ (ドーパ膜) から溶媒を乾燥させるときに、ウェブ中の発泡を防止する観点から、用いられる有機溶媒の沸点としては、30~80℃が好ましく、例えば、上記記載の良溶媒の沸点は、メチレンクロライド (沸点40.4℃)、酢酸メチル (沸点56.32℃)、アセトン (56.3℃)、酢酸エチル (76.82℃) 等である。

【0034】上記記載の良溶媒の中でも溶解性に優れるメチレンクロライド、酢酸メチルが好ましく用いられ、特にメチレンクロライドが全有機溶媒に対して50質量%以上含まれていることが好ましい。

【0035】上記有機溶媒の他に、0.1~30質量%の炭素原子数1~4のアルコールを含有させることが好ましい。特に好ましくは10~30質量%で前記アルコールが含まれることが好ましい。

【0036】これらは上記記載のドーパを流延用支持体に流延後、溶媒が蒸発を始めアルコールの比率が多くなるとウェブ (ドーパ膜) がゲル化し、ウェブを丈夫にし流延用支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらが割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。

【0037】炭素原子数1~4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール等を挙げることが出来る。

【0038】これらのうちドーパの安定性、沸点も比較的 low、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。更に、好ましくはメチレンクロライド70~85質量%に対してエタノール15~30質量%を含む溶媒を用いることである。環境上の制約でハロゲンを含む溶媒を避ける場合は、メチレンクロライドの代わりに酢酸メチルを用いることもできる。

【0039】上記記載のセルロースエステルと有機溶媒を用いて、次のように製膜を行う。なお、本発明において、セルロースエステル溶液のことをセルロースエステルドーパまたは単にドーパという。

【0040】本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法に用いられる製膜工程は、下記に示す溶解工程、流延工程、溶媒蒸発工程、剥離工程、乾燥工程及び巻き取り工程からなる。以下に各々の工程を説明する。

【0041】《溶解工程》セルロースエステルのフレークに、上記記載の良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該フレークを攪拌しながら溶解し、ドーパを形成する工程である。

【0042】本発明では、ドーパ中の固形分濃度は21.0質量%以上であり、ドーパ中の固形分濃度を2

1. 0質量%以上に調整することにより、カールが少ないフィルムが得られ、製造中のロール汚れを著しく低減できるが、更にその効果を得るためには、固形分濃度としては22.0質量%以上が好ましく、更に好ましくは23質量%以上である。

【0043】ドープ中の固形分濃度の上限は特にないが、あまり高すぎるとドープの粘度が高くなりすぎ、流延時にシャークスキンなどが生じてフィルム平面性が劣化する場合があるので、通常40質量%が上限である。

【0044】ドープ粘度は10～50Pa・sの範囲に調製されることが好ましい。溶解には、常圧で行う方法、上記記載のような好ましい有機溶媒（即ち、良溶媒）の沸点以下で行う方法、上記記載の良溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、冷却溶解法で行う方法、高圧で行う方法等種々の溶解方法等がある。良溶媒の沸点以上の温度で、かつ沸騰しない圧力をかけて溶解する方法としては、40.4～120℃で0.11～1.50MPaに加圧することで発泡を抑え、かつ、短時間に溶解することができる。

【0045】本発明に係る溶解工程において用いられる溶媒としては、単独でも併用でもよいが、良溶剤と貧溶剤を混合して使用することが、生産効率の点で好ましく、更に好ましくは、良溶剤と貧溶剤の混合比率は良溶剤が70～95質量%であり、貧溶剤が30～5質量%である。

【0046】本発明に用いられる良溶剤、貧溶剤とは、使用するセルロースエステルを単独で溶解するものを良溶剤、単独で膨潤するかまたは溶解しないものを貧溶剤と定義している。そのため、セルロースエステルの結合酢酸量によっては、良溶剤、貧溶剤が変わり、例えばアセトンを経済として用いるときには、セルロースエステルの結合酢酸量55%では良溶剤になり、結合酢酸量60%では貧溶剤になってしまう。

【0047】また、セルロースエステルを溶解する際に、まず、良溶剤と貧溶剤の一部を用いて、先にセルロースエステルを溶解した後、後から残りの貧溶剤を添加する事も出来る。本発明に用いられる貧溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、シクロヘキサン等が好ましく用いられる。

【0048】冷却溶解方法としては、例えば特開平9-95538号、同9-95544号、同9-95557号に記載の方法を使用することが出来る。また、特開平11-21379号に記載の高圧溶解方法も好ましく使用出来る。

【0049】溶解後ドープを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送ることが好ましく、また、その際、ドープ中には、可塑剤、酸化防止剤、染料、マット剤等も添加されることがある。

【0050】これらの化合物は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加

してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0051】また液晶画面表示装置用には耐熱耐湿性を付与する可塑剤、酸化防止剤や紫外線吸収剤、マット剤などを添加することが好ましい。

【0052】上記酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1, 6-ヘキサンジオールビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオジエチレンビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート等が挙げられる。特に2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、トリエチレングリコールビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕が好ましい。また例えば、N, N'-ビス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル〕ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm～1.0%が好ましく、10～1000ppmが更に好ましい。

【0053】また、この他、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ等の無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤を加えてもよい。

【0054】更に帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤等も加えることができる。

《流延工程》ドープを加圧型定量ギヤポンプを通して加圧ダイに送液し、流延位置において、無限に移送する無端の金属ベルトあるいは回転する金属ドラムの流延用支持体（以降、単に支持体ということもある）上に加圧ダイからドープを流延する工程である。流延用支持体の表

面は鏡面となっている。

【0055】その他の流延する方法は流延されたドーブ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、あるいは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調製出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。

【0056】製膜速度を上げるために加圧ダイを流延用支持体上に2基以上設け、ドーブ量を分割して重層してもよい。本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法においては、乾燥膜厚で20～65 $\mu$ mのフィルムを作製するという観点からは、支持体上へのドーブの製膜速度を30m/m以上に調整することが好ましく、特に良好な平面性を有するフィルムを得るという観点から、製膜速度として、30～150m/分に調整することが好ましい。

【0057】《溶媒蒸発工程》ウェブ（本発明においては、流延用支持体上にドーブを流延し、形成されたドーブ膜をウェブと呼ぶ）を流延用支持体上で加熱し溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／または支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率が良い。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。

【0058】《剥離工程》支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で支持体から剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。

【0059】剥離する時点でのウェブの残留溶媒量（下記式）があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に支持体上で十分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0060】支持体上の剥離位置における温度は、好ましくは10～40℃であり、更に好ましくは11～30℃である。また、剥離を容易にする観点から、該剥離位置におけるウェブの残留溶媒量は20～100質量%が好ましく、更に好ましくは40～90質量%である。

【0061】本発明に係るウェブの残留溶媒量は下記式で定義される。

残留溶媒量＝（ウェブの加熱処理前質量－ウェブの加熱処理後質量）／（ウェブの加熱処理後質量）×100％  
尚、残留溶媒量を測定する際の、加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

【0062】上記のように剥離時の残留溶媒量に調整するには、流延後の流延用支持体の表面温度を制御し、ウェブからの有機溶媒の蒸発を効率的に行えるように、流延用支持体上の剥離位置における温度を上記記載の温度範囲に設定することが好ましい。支持体温度を制御するには、伝熱効率のよい伝熱方法を使用するのがよく、例えば、液体による裏面伝熱方法が好ましい。

【0063】輻射熱や熱風等による伝熱方法は支持体温度のコントロールが難しく、好ましい方法とはいえないが、ベルト（支持体）マシンにおいて、移送するベルトが下側に来たる所の温度制御には、緩やかな風でベルト温度を調節することが出来る。

【0064】支持体の温度は、加熱手段を分割することによって、部分的に支持体温度を変えることが出来、流延用支持体の流延位置、乾燥部、剥離位置等異なる温度とすることが出来る。

【0065】製膜速度を上げる方法（残留溶媒量が出来るだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る）として、残留溶媒が多くとも剥離出来るゲル流延法（ゲルキャストリング）がある。

【0066】それは、ドーブ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドーブ流延後、ゲル化する方法、支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。

【0067】また、ドーブ中に金属塩を加える方法もある。支持体上でゲル化させ膜を強くすることによって、剥離を早め製膜速度を上げることが出来るのである。

【0068】残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。

【0069】支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常196～245N/mで剥離が行われるが、セルロースエステルの単位質量あたりの紫外線吸収剤の含有量が多く、且つ、従来よりも薄膜化されている本発明のセルロースエステルフィルムは、剥離の際にシワが入りやすいため、190N/m以下で剥離することが好ましく、更には、剥離できる最低張力～166.6N/m、次いで、最低張力～137.2N/mで剥離することが好ましいが、特に好ましくは、最低張力～100N/mで剥離することである。剥離張力が低いほど面内リターデーションR0が低く保てるため好ましい。面内リターデーションR0は20nm未満であることが好ましく、更には、10nm未満、次いで、5nm未満であることが好ましいが、最も好ましくは0～1nmである。

【0070】本発明において、面内リターデーションR0は自動複屈折率計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて、590nmの波長において、三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率 $n_x$ 、 $n_y$ 、 $n_z$ から算出することができる。又、膜厚方向のリターデーション値Rtは150nm未満のものが好ましく得られ、特に40nmを越えて、80nm未満のものが好ましく得られる。

【0071】本発明のセルロースエステルフィルムは、遅相軸方向と製膜方向とのなす角度 $\theta$ （ラジアン）と面内方向のリターデーションR0が下記の関係にあり、特に偏光板保護フィルムあるいは光学補償フィルムの支持体として好ましく用いられる。



## 【0072】

$$P \leq 1 - \sin^2(2\theta) \times \sin^2(\pi R_0 / \lambda)$$

Pは0.999、 $\lambda$ は $R_0$ 及び $\theta$ を求めるための三次元屈折率測定の際の光の波長590nmを表す。 $\theta$ (ラジアン)はフィルムの長尺方向(製膜方向)と遅相軸方向とのなす角度である。より好ましくはPは0.9999で上記関係を満たすことであり、更に好ましくはPは0.99995で上記関係を満たすことである。

【0073】《乾燥工程》ウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置及び/またはクリップまたはピンでウェブの両端を保持して搬送するテンター装置を用いて巾保持しながら、ウェブを乾燥する工程である。乾燥工程における搬送張力も可能な範囲で低めに維持することが $R_0$ が低く維持できるため好ましく、190N/m以下であることが好ましい。更に好ましくは170N/m以下であることが好ましく、更に好ましくは140N/m以下であることが好ましく100~130N/mであることが特に好ましい。特に、フィルム中の残留溶媒量が少なくとも5質量%以下となるまで上記搬送張力以下に維持することが効果的である。

【0074】乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通し、通常乾燥温度は40~250℃が好ましく、更に好ましくは、70~180℃である。

【0075】使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。

【0076】流延用支持体面から剥離した後の乾燥工程では、溶媒の蒸発によってウェブは巾方向に収縮しようとする。

【0077】高温で急激に乾燥するほど収縮が大きくなる。この収縮を可能な限り抑制しながら乾燥することが、出来上がったフィルムの平面性を良好にする上で好ましい。

【0078】この観点から、例えば、特開昭62-46625号に示されているような乾燥全工程あるいは一部の工程を巾方向にクリップまたはピンでウェブの巾両端を巾保持しつつ乾燥させる方法(テンター方式と呼ばれる)、中でも、クリップを用いるテンター方式、ピンを用いるピンテンター方式が好ましく用いられる。

【0079】尚、この様に幅保持しながら乾燥することで得られるフィルムのカールが小さくできるとの効果が得られることが分かった。このとき幅手方向の延伸倍率は $\times 1.00 \sim \times 1.10$ であることが好ましく、 $\times 1.03 \sim \times 1.07$ であることが更に好ましい。テンターを行う場合のウェブの残留溶媒量は、テンター開始時に35質量%以下であるのが好ましく、且つ、ウェブ

の残留溶媒量が10質量%以下になるまでテンターをかけながら乾燥を行う事が好ましく、更に好ましくは5質量%以下である。

【0080】また、セルロースエステルフィルムの乾燥工程においては、支持体より剥離したフィルムを更に乾燥し、残留溶媒量を3質量%以下にすることが好ましい、更に好ましくは、0.5質量%以下である。

【0081】フィルム乾燥工程では一般にロール懸垂方式か、上記記載のようなピンテンター方式でフィルムを搬送しながら乾燥する方式が採られる。液晶表示部材用としては、ピンテンター方式で幅を保持しながら乾燥させることが、寸法安定性を向上させるために好ましい。特に支持体より剥離した直後の残留溶剤量の多いところで幅保持を行うことが、寸法安定性向上効果をより発揮するため特に好ましい。フィルムを乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール、マイクロ波等で行う。簡便さの点で熱風で行うのが好ましい。乾燥温度は40~150℃の範囲で3~5段階の温度に分けて、段々高くしていくことが好ましく、80~140℃の範囲で行うことが寸法安定性を良くするためさらに好ましい。

【0082】《巻き取り工程》ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となつてからセルロースエステルフィルムとして巻き取る工程であり、残留溶媒量を0.4質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることが出来る。

【0083】巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわけばよい。

【0084】セルロースエステルフィルムの膜厚は、使用目的によって異なるが、仕上がりフィルムとして、通常5~500 $\mu$ mの範囲にあり、更に20~250 $\mu$ mの範囲が好ましく、特に液晶画像表示装置用フィルムとしては20~120 $\mu$ mの範囲が好ましく、20~65 $\mu$ mの膜厚のセルロースエステルフィルムが特に好ましい。

【0085】膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドーブ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隙、ダイの押し出し圧力、流延用支持体の速度等をコントロールするのがよい。

【0086】また、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。溶液流延製膜法を通しての流延直後から乾燥までの工程において、乾燥装置内の雰囲気、空気とするのもよいが、窒素ガスや炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気で行ってもよい。

【0087】ただ、乾燥雰囲気中の蒸発溶媒の爆発限界

の危険性は常に考慮されなければならないことは勿論のことである。

【0088】本発明のセルロースエステルフィルムは可塑剤を含有するのが好ましい。本発明に係る可塑剤について説明する。

【0089】本発明に係る可塑剤としては、リン酸エステル、カルボン酸エステルが好ましく用いられ、また、本発明では、特に融点が25℃以下の可塑剤を含むことが好ましく、更には、セルロースエステルフィルムが融点が25℃未満の可塑剤と25℃以上の可塑剤を併用して含有することが好ましい。

【0090】可塑剤としては特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート(TPP)およびトリクレジルホスフェート(TCP)、ビスフェニルジフェニルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビスフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

【0091】カルボン酸エステル系可塑剤としては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的なものである。フタル酸エステルの例としては、ジメチルフタレート(DMP)、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)およびジエチルヘキシルフタレート(DEHP)、エチルフタリルエチルグリコレート等が用いられる。

【0092】クエン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸アセチルトリエチル(OACTE)およびクエン酸アセチルトリブチル(OACTB)が用いられる。

【0093】グリコール酸エステル系可塑剤としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等を単独あるいは併用するのが好ましい。

【0094】その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。

【0095】本発明においては、リン酸エステル系の可塑剤と融点25℃未満の可塑剤を併用することが寸法安定性、耐水性に優れるため特に好ましい。

【0096】本発明に係る融点25℃未満の可塑剤としては、融点が25℃未満であれば特に限定されず、上記可塑剤の中から選ぶことができる。例えば、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレート等をあげること

ができる。これらの可塑剤を単独あるいは併用するのが好ましい。

【0097】本発明において用いられる融点が25℃未満の可塑剤は、特に融点が-5〜25℃であることが好ましい。

【0098】本発明に係る融点が25℃以上の可塑剤としては、例えば、ジエトキシエチルフタレート(融点34℃)、トリフェニルホスフェート(融点48.5℃)、ベンゾフェノン(融点48℃)、樟脳(融点152℃)、 $\alpha$ -クレジル-p-トルエンスルホネート(52.5℃)、シクロヘキシル-p-トルエンスルホンアミド(86℃)、メチルベンゾイルベンゾエート(52℃)、エチルベンゾイルベンゾエート(融点58℃)等が挙げられる。

【0099】本発明中の融点とは、共立出版株式会社出版の化学大事典に記載されている真の凝固点を融点としている。

【0100】これらの可塑剤の使用量は、フィルム性能、加工性等の点で、セルロースエステルに対して1〜15質量%が好ましい。液晶表示部材用としては、寸法安定性の観点から5〜15質量%が更に好ましく、特に好ましくは、7〜12質量%である。本発明においては、融点が25℃以上の可塑剤と融点が25℃未満の可塑剤のセルロースエステルフィルム中の合計の含有量としては、1〜20質量%であることが好ましい。

【0101】また、セルロースエステルフィルムに対して融点が25℃未満の可塑剤の含有量は1〜10質量%が好ましく、更に好ましくは、3〜7質量%である。

【0102】全可塑剤のうち融点が25℃未満の可塑剤の占める割合は多い方が、セルロースエステルフィルムの柔軟性が良好し加工性に優れるため好ましい。

【0103】融点が25℃未満の可塑剤をセルロースエステルに対して1質量%以上使用することにより、セルロースエステルフィルムの柔軟性が良好し加工性に優れるため好ましい。14℃未満の可塑剤を使用すると加工性がさらに良く好ましい。

【0104】加工性とはベースフィルムや液晶表示部材をスリット加工や打ち抜き加工する場合のことで、加工性が悪いと切断面がノコギリ状になり切り屑が発生し、製品に付着して欠陥となるため好ましくない。

【0105】本発明のセルロースエステルフィルムに係る紫外線吸収剤について説明する。本発明のセルロースエステルフィルムは、その高い寸法安定性から、偏光板または液晶表示用部材等に使用されるが、偏光板または液晶等の劣化防止の観点から、紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

【0106】紫外線吸収剤としては、波長370nm以下の紫外線の吸収能に優れ、かつ良好な液晶表示性の観点から、波長400nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましく用いられる。具体的には380nmの透過

率が10%未満であることが好ましく、特に5%未満であることがより好ましい。

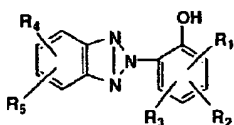
【0107】本発明に好ましく用いられる紫外線吸収剤の具体例としては、例えばオキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物などが挙げられる。又、特開平6-148430号記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。

【0108】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては下記一般式〔1〕で示される化合物が好ましく用いられる。

【0109】

【化1】

一般式〔1〕



【0110】式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシル基、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、モノ若しくはジアルキルアミノ基、アシルアミノ基または5～6員の複素環基を表し、 $R_4$ と $R_5$ は閉環して5～6員の炭素環を形成してもよい。

【0111】また、上記記載のこれらの基は、任意の置換基を有していてもよい。以下に本発明に係る紫外線吸収剤の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0112】UV-1：2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール  
 UV-2：2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール  
 UV-3：2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール  
 UV-4：2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール  
 UV-5：2-（2'-ヒドロキシ-3'-（3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル）-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール  
 UV-6：2, 2-メチレンビス（4-（1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル）-6-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェノール）  
 UV-7：2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール

UV-8：2-（2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）-6-（直鎖及び側鎖ドデシル）-4-メチルフェノール（TINUVIN171、Ciba製）

UV-9：オクチル-3-〔3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-（クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェニル〕プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-〔3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-（5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェニル〕プロピオネートの混合物（TINUVIN109、Ciba製）

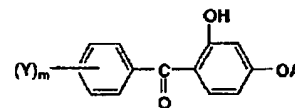
上記の中で、融点が20℃以下の紫外線吸収剤としては、UV-8が融点が-56℃であり、UV-9が常温（25℃）で黄色透明な粘稠液体である。

【0113】また本発明に係る紫外線吸収剤のひとつであるベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては下記一般式〔2〕で表される化合物が好ましく用いられる。

【0114】

【化2】

一般式〔2〕



【0115】式中、Yは水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びフェニル基を表し、これらのアルキル基、アルケニル基及びフェニル基は置換基を有していてもよい。Aは水素原子、アルキル基、アルケニル基、フェニル基、シクロアルキル基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基または-CO(NH)<sub>n-1</sub>-D基を表し、Dはアルキル基、アルケニル基または置換基を有していてもよいフェニル基を表す。m及びnは1または2を表す。

【0116】上記において、アルキル基としては、例えば、炭素数24までの直鎖または分岐の脂肪族基を表し、アルコキシ基としては例えば、炭素数18までのアルコキシ基で、アルケニル基としては例えば、炭素数16までのアルケニル基で例えばアリル基、2-ブテニル基などを表す。又、アルキル基、アルケニル基、フェニル基への置換分としてはハロゲン原子、例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子など、ヒドロキシル基、フェニル基（このフェニル基にはアルキル基またはハロゲン原子などを置換していてもよい）などが挙げられる。

【0117】以下に一般式〔2〕で表されるベンゾフェノン系化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0118】

UV-10：2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン  
 UV-11：2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベ

ンゾフェノン

UV-12: 2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン

UV-13: ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)

本発明で好ましく用いられる上記記載の紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不要な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。

【0119】本発明に係る紫外線吸収剤添加液の添加方法としては、下記に記載の方法が挙げられる。

【0120】《添加方法A》紫外線吸収剤添加液の調製方法としては、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランなどの有機溶剤に紫外線吸収剤を溶解してから直接ドープ組成中に添加する。

【0121】《添加方法B》紫外線吸収剤添加液の調製方法としては、アルコールやメチレンクロライド、ジオキソランなどの有機溶剤に紫外線吸収剤と少量のセルロースエステルを溶解してからインラインミキサーでドープに添加する。

【0122】本発明においては、添加方法Bの方が、紫外線吸収剤の添加量を容易に調整できるため、生産性に優れていて好ましい。

【0123】紫外線吸収剤の使用量は化合物の種類、使用条件などにより一様ではないが、通常はセルロースエステルフィルム1m<sup>2</sup>当たり、0.2~2.0gが好ましく、0.4~1.5gがさらに好ましく、0.6~1.0gが特に好ましい。

【0124】また、本発明においては、特に、融点が20℃以下の紫外線吸収剤が好ましく用いられる。一般的に紫外線吸収剤は溶解性に乏しいものが多いが、25℃で液体である可塑剤が存在すると溶解しやすくなることが見いだされた。そのため、内部に25℃で液体である可塑剤を含有する構成の場合、紫外線吸収剤を十分に添加し、余裕をもって溶解させることが可能となり、特に高い濃度のドープを調製する際に有効であり、また、十分な紫外線吸収能も有するフィルムを提供することが可能となった。更に、20℃で液体である紫外線吸収剤と25℃で液体である可塑剤を内部に含ませることによって、より高い濃度の紫外線吸収剤と可塑剤を含有させることができ、フィルムに優れた透湿性と紫外線吸収能を付与することが可能となり、しかも、これらの添加物の析出による工程汚染も少なくなるという効果も得られた。

【0125】本発明に係る微粒子について説明する。本発明に係る微粒子としては、無機化合物の微粒子または有機化合物の微粒子が挙げられる。

【0126】無機化合物としては、珪素を含む化合物、

二酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等が好ましく、更に好ましくは、ケイ素を含む無機化合物や酸化ジルコニウムであるが、セルロースエステル積層フィルムの濁度を低減できるので、二酸化珪素が特に好ましく用いられる。

【0127】二酸化珪素の微粒子としては、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル（株）製）等の市販品が使用できる。

【0128】酸化ジルコニウムの微粒子としては、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル（株）製）等の市販品が使用できる。

【0129】有機化合物としては、例えば、シリコーン樹脂、弗素樹脂及びアクリル樹脂等のポリマーが好ましく、中でも、シリコーン樹脂が好ましく用いられる。

【0130】上記記載のシリコーン樹脂の中でも、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（以上東芝シリコーン（株）製）等の商品名を有する市販品が使用できる。

【0131】本発明に係る微粒子の1次平均粒子径としては、ヘイズを低く抑えるという観点から、20nm以下が好ましく、更に好ましくは、5~16nmであり、特に好ましくは、5~12nmである。

【0132】本発明に係る微粒子の1次平均粒子径の測定は、透過型電子顕微鏡（倍率50万~200万倍）で粒子を観察を行い、粒子100個を観察し、その平均値をもって、1次平均粒子径とした。

【0133】微粒子の見掛け比重としては、70g/リットル以上が好ましく、更に好ましくは、90~200g/リットルであり、特に好ましくは、100~200g/リットルである。見掛け比重が大きい程、高濃度の分散液を作ることが可能になり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましく、また、本発明のように固形分濃度の高いドープを調製する際には、特に好ましく用いられる。

【0134】1次粒子の平均径が20nm以下、見掛け比重が70g/リットル以上の二酸化珪素微粒子は、例えば、気化させた四塩化珪素と水素を混合させたものを1000~1200℃にて空気中で燃焼させることで得ることができる。また例えばアエロジル200V、アエロジルR972V（以上日本アエロジル（株）製）の商品名で市販されており、それらを使用することができる。

【0135】本発明において、上記記載の見掛け比重は二酸化珪素微粒子を一定量メスシリンダーに採り、この時の重さを測定し、下記式で算出した。

【0136】見掛け比重（g/リットル）=二酸化珪素質

量 ( g ) ÷ 二酸化珪素の容積 ( リットル )

本発明に係る微粒子の分散液を調製する方法としては、例えば以下に示すような３種類が挙げられる。

【 0137 】《 調製方法 A 》 溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。微粒子分散液をドープ液に加えて攪拌する。

【 0138 】《 調製方法 B 》 溶剤と微粒子を攪拌混合した後、分散機で分散を行う。これを微粒子分散液とする。別に溶剤に少量のセルローストリアセテートを加え、攪拌溶解する。これに前記微粒子分散液を加えて攪拌する。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【 0139 】《 調製方法 C 》 溶剤に少量のセルローストリアセテートを加え、攪拌溶解する。これに微粒子を加えて分散機で分散を行う。これを微粒子添加液とする。微粒子添加液をインラインミキサーでドープ液と十分混合する。

【 0140 】 調製方法 A は二酸化珪素微粒子の分散性に優れ、調製方法 C は二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい点で優れている。中でも、上記記載の調製方法 B は二酸化珪素微粒子の分散性と、二酸化珪素微粒子が再凝集しにくい等、両方に優れている好ましい調製方法である。

【 0141 】《 分散方法 》 二酸化珪素微粒子を溶剤などと混合して分散するときの二酸化珪素の濃度は 5 ～ 30 質量％が好ましく、 10 ～ 25 質量％がさらに好ましく、 15 ～ 20 質量％が最も好ましい。分散濃度は高い方が、添加量に対する液濁度は低くなる傾向があり、ヘイズ、凝集物が良化するため好ましい。

【 0142 】 使用される溶剤は低級アルコール類としては、好ましくはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等が挙げられる。低級アルコール以外の溶媒としては特に限定されないが、セルロースエステルの製膜時に用いられる溶剤を用いることが好ましい。

【 0143 】 セルロースエステルに対する二酸化珪素微粒子の添加量はセルロースエステル 100 質量部に対して、二酸化珪素微粒子は 0.01 ～ 0.3 質量部が好ましく、 0.05 ～ 0.2 質量部がさらに好ましく、 0.08 ～ 0.12 質量部が最も好ましい。添加量が多い方が、動摩擦係数に優れ、添加量が少ない方がヘイズが低く、凝集物も少ない点が優れている。

【 0144 】 分散機は通常の分散機が使用できる。分散機は大きく分けてメディア分散機とメディアレス分散機に分けられる。二酸化珪素微粒子の分散にはメディアレス分散機がヘイズが低く好ましい。

【 0145 】 メディア分散機としてはボールミル、サンドミル、ダイノミルなどがあげられる。

【 0146 】 メディアレス分散機としては超音波型、遠心型、高圧型などがあるが、本発明においては高圧分散装置が好ましい。高圧分散装置は、微粒子と溶媒を混合

した組成物を、細管中に高速通過させることで、高剪断や高圧状態等特殊な条件を作り出す装置である。高圧分散装置で処理する場合、例えば、管径 1 ～ 2000  $\mu$ m の細管中で装置内部の最大圧力条件が 9.807 MPa 以上であることが好ましい。更に好ましくは 19.613 MPa 以上である。またその際、最高到達速度が 100 m/秒以上に達するもの、伝熱速度が 420 kJ/時間以上に達するものが好ましい。

【 0147 】 上記のような高圧分散装置には Microfluidics Corporation 社製超高压ホモジナイザ ( 商品名マイクロフルイダイザ ) あるいはナノマイザ社製ナノマイザがあり、他にもマントンゴーリン型高圧分散装置、例えばイズミフードマシナリ製ホモジナイザ、三和機械 ( 株 ) 社製 UHN-01 等が挙げられる。

【 0148 】 また、本発明に係る微粒子を含む層を流延支持体に直接接するように流延することが、滑り性が高く、ヘイズが低いフィルムが得られるので好ましい。

【 0149 】 本発明のセルロースエステルフィルムは、周波数 20 Hz におけるインピーダンスの絶対値が  $4 \times 10^5 \Omega$  以上であることが好ましく、更に好ましくは  $5 \times 10^5 \sim 5 \times 10^{20} \Omega$ 、最も好ましくは  $8 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{14} \Omega$  である。

【 0150 】 公知のように材料の導電性は、陽イオン、陰イオンもしくは電子、正孔など粒子中に存在する電荷担体により発現し、主な電荷担体がイオンのとき固体電解質となり、電荷担体が電子の場合は半導体となる。

【 0151 】 更に、導電性について詳細な検討を行ったところ、一般には次の公知の一般式 ( A ) 式に見られるように材料の導電性が上がれば、抵抗の項を含むインピーダンス Z の絶対値が減少することは良く知られている。

【 0152 】

$$\text{一般式 (A)} \quad |Z| = [R^2 + (1/\omega C)^2]^{1/2}$$

但し、Z : インピーダンス

R : 抵抗

C : 静電容量

$\omega$  :  $2\pi f$

f : 周波数

本発明において、フィルム材料のインピーダンス測定に関しては、電子部品の誘電率測定に用いる一般のインピーダンス測定装置を用いることができるが、好ましくは周波数 1 Hz 以上の測定が可能なインピーダンス測定装置と、フィルム測定用電極を組み合わせた装置である。例えば、横河・ヒューレット・パッカード社製プレジジョン LCR メーター HP4284A と HP16451B の組み合わせである。他の装置を用いる場合には、電極部分の補正を行う必要がある。

【 0153 】 本発明に記載の効果をj得る為には、フィルム材料のインピーダンスを正しく測定する必要があるの

で、補正不可能の装置を用いた場合には、好ましい結果が得られない。この装置の組み合わせで更に20Hzにおけるインピーダンスの絶対値を求める一例を詳細に記すが、フィルム材料の正確な周波数20Hzのインピーダンスの絶対値が測定できるならば、本発明では測定方法を制限しない。

【0154】平行な平面で構成される二電極とガード電極を有するHP16451Bの接続されたプレジジョンLCRメーターHP4284Aを用い、23℃、20%RH雰囲気下で、空隙法によりフィルム材料のインピーダンスの絶対値を計測する。

【0155】空隙法の測定に関しては、HP16451Bの取り扱い説明書に記載された電極非接触法に従う。サンプルの大きさについては、電極平面よりも大きければ特に制限は無いが、主電極の直径が3.8cmの場合には、大きさ6cm×6cmから5cm×5cmの正方形サンプルが好ましい。サンプルの直流電流を用いて測定された表面比抵抗の大きさが表裏で等しければ、どちらの面を上方にしてもよいが、表裏で等しくなければ表面比抵抗の値が低い面を上方に向け、平行な平面で構成される二電極間にサンプルを設置し交流電圧をかけながら空隙法で計測する。

【0156】計測された好ましい範囲は、面積が11から12cm<sup>2</sup>の電極を用いて測定した周波数20Hzにおけるインピーダンスの絶対値が $4 \times 10^5 \Omega$ 以上、好ましくは $5 \times 10^5 \Omega$ 以上 $5 \times 10^{20} \Omega$ 以下、更に好ましくは $8 \times 10^5 \Omega$ 以上 $1 \times 10^{14} \Omega$ 以下である。

【0157】導電性を有する物質を添加することで好ましいインピーダンスを有する光学フィルムを得ることができる。導電性物質としては特に限定はされないが、イオン導電性物質や導電性微粒子あるいはセルロースエステルと相溶性を有する帯電防止剤などを用いることができる。

【0158】ここでイオン導電性物質とは電気伝導性を示し、電気を運ぶ担体であるイオンを含有する物質のことであるが、例えば、イオン性高分子化合物を挙げることができる。

【0159】イオン性高分子化合物としては、特公昭49-23828号、同49-23827号、同47-28937号にみられるようなアニオン性高分子化合物；特公昭55-734号、特開昭50-54672号、特公昭59-14735号、同57-18175号、同57-18176号、同57-56059号などにみられるような、主鎖中に解離基をもつアイオネン型ポリマー；特公昭53-13223号、同57-15376号、特公昭53-45231号、同55-145783号、同55-65950号、同55-67746号、同57-11342号、同57-19735号、特公昭58-56858号、特開昭61-27853号、同62-9346号にみられるような、側鎖中にカチオン性解

離基をもつカチオン性ペンダント型ポリマー；等を挙げることができる。

【0160】また、導電性微粒子の例としては導電性を有する金属酸化物が挙げられる。金属酸化物の例としては、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等、或いはこれらの複合酸化物が好ましく、特にZnO、TiO<sub>2</sub>及びSnO<sub>2</sub>が好ましい。異種原子を含む例としては、例えばZnOに対してはAl、In等の添加、TiO<sub>2</sub>に対してはNb、Ta等の添加、又SnO<sub>2</sub>に対しては、Sb、Nb、ハロゲン元素等の添加が効果的である。これら異種原子の添加量は0.01mol%～25mol%の範囲が好ましいが、0.1mol%～15mol%の範囲が特に好ましい。

【0161】また、これらの導電性を有する金属酸化物粉体の体積抵抗率は $10^7 \Omega \text{cm}$ 以下特に $10^5 \Omega \text{cm}$ 以下であって、1次粒子径が10nm以上0.2μm以下で、高次構造の長径が30nm以上6μm以下である特定の構造を有する粉体をフィルム内の少なくとも一部の領域に体積分率で50%以下含んでいることが好ましく、更に好ましくは、0.01%～20%含んでいることである。

【0162】特に好ましくは、特開平9-203810号に記載されているアイオネン導電性ポリマーあるいは分子間架橋を有する第4級アンモニウムカチオン導電性ポリマーなどを含有することが望ましい。

【0163】架橋型カチオン性導電性ポリマーの特徴は、得られる分散性粒状ポリマーにあり、粒子内のカチオン成分を高濃度、高密度に持たせることができるため、優れた導電性を有しているばかりでなく、低相対湿度下においても導電性の劣化は見られず、粒子同志も分散状態ではよく分散されているにもかかわらず、流延後造膜過程において粒子同志の接着性もよいため膜強度も強く、また他の物質例えば支持体の樹脂にも優れた接着性を有し、耐薬品性に優れている。

【0164】架橋型のカチオン性導電性ポリマーである分散性粒状ポリマーは一般に約0.01μm～0.3μmの粒子サイズ範囲にあり、好ましくは0.05μm～0.15μmの範囲の粒子サイズが用いられる。ここで用いている“分散性粒状性ポリマー”の語は、視覚的観察によって透明またはわずかに濁った溶液に見えるが、電子顕微鏡の下では粒状分散物として見えるポリマーである。

【0165】本発明においては、微粒子とセルロースエステルの比率は微粒子1質量部に対して、セルロースエステルが1～10質量部が好ましく、透過率、ヘイズの点で添加量が少ない方が好ましい。

【0166】帯電防止剤もしくはマツト剤の添加は光学フィルムの表層部（表面から10μmの部分）に含まれていることが好ましく、共流延等の方法によってフィル

ムの表面に帯電防止剤及び／またはマツト剤を含有させることが好ましい。具体的には、導電性物質及び／またはマツト剤を含有するドーブAと実質的にこれら含有しないドーブBを使用し、ドーブBの少なくとも片側の面にドーブAがあるように流延されることが好ましい。

【0167】本発明のセルロースエステルフィルムの製造方法の一例を図1及び図2で示される工程図を参照しながら、説明する。

【0168】図1は、本発明のセルロースエステルフィルムの製造装置の一例を示す工程図であり、図2は、図1のスリットダイ6の断面図を示す。

【0169】本発明のセルロースエステルは、単層のフィルムとして作製することが出来るが、共流延法等の適用により、積層フィルムとして作製することが好ましい。

【0170】以下に、共流延法による積層フィルムの製造工程を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0171】セルロースエステルドーブ液を調液するドーブ液タンク1には、ドーブ液1aが投入されており、微粒子添加液タンク2には、微粒子添加液2aが投入されている。

【0172】ドーブ液1aは送液ポンプ4b、4cにより、インラインミキサー5a、5bまで送られ、微粒子添加液2aはポンプ4aによってインラインミキサー5aまで送られる。インラインミキサー5aでドーブ液1aと微粒子添加液2aは充分混合され、スリットダイ6のスリット13に送られる。

【0173】同様に、インラインミキサー5bで、ドーブ液1aと紫外線吸収剤添加液3aは充分混合され、スリットダイ6のスリット12に送られる。

【0174】スリットダイ6から上下表面の層は、ドーブ液1aと微粒子添加液2aの混合液で構成され、真ん中の層は、ドーブ液1aと紫外線吸収剤添加液3aの混合液の状態で流延口11から共流延され、ドラム7より連続的に移動する流延ベルト8上に流延される。流延された3層からなるセルロースエステルドーブ層は、乾燥後、セルロースエステル積層フィルム10として、ローラ9により流延ベルトから、剥離される。

【0175】本発明の製造方法に適用可能な共流延の方法について説明する。共流延とは、異なったダイを通じて2層または3層構成にする逐次多層流延方法、2つまたは3つのスリットを有するダイ内で合流させ2層または3層構成にする同時多層流延方法、逐次多層流延と同時多層流延を組み合わせた多層流延方法のいずれであっても良い。

【0176】流延時の膜厚は任意に設定可能であるが、A面側のドーブ（A面側スキン層を形成）とB面側ドーブ（B面側スキン層を形成）の乾燥後の膜厚比は1対100～100対1の範囲であることが好ましい。更に好ましくは1対20～20対1であり、1対1とすること

もできる。一方のドーブを薄く流延する場合は薄い方のウェット膜厚（hw）を0.5～150 $\mu$ m、乾燥膜厚で0.1～30 $\mu$ mとなるように流延することが好ましく、更に好ましくはウェット膜厚（hw）2.5～125 $\mu$ m、乾燥膜厚で0.5～25 $\mu$ m、更に好ましくはウェット膜厚（hw）25～100 $\mu$ m、乾燥膜厚で5～20 $\mu$ mとなるように流延することが好ましい。

【0177】尚、本発明においては、B面側のドーブとは、ドーブが流延用支持体に直接、接するドーブを示し、A面側のドーブとは、支持体に接する面とは反対側の表面層を形成する及び／または流延用支持体に直接接する以外のドーブを示す。

【0178】3種のドーブを使用する場合は、A面側のドーブ（A面側表層を形成）とB面側ドーブ（B面側表層を形成）、それに挟まれるフィルム内部を形成するためのドーブ（コア層を形成）、各々の乾燥後の膜厚比も任意に設定することができる。コア層とA面側表層もしくはB面側表層の乾燥後の膜厚比は1対100～100対1の範囲であることが好ましく、更に好ましくは1対20～20対1であり、1対1とすることもできる。

【0179】又、表層の乾燥膜厚も任意に設定できるが、0.5～30 $\mu$ mであることが好ましく、5～20 $\mu$ mであることが更に好ましい。又、A面側表層とB面側表層の膜厚は同じであっても違っていても良い。例えばA面側表層10 $\mu$ mとし、B面側表層20 $\mu$ mとすることも可能である。

【0180】2種以上のドーブを用いる場合、同時に支持体上に流延してもよいし、別々に支持体上に流延してもよい。別々に流延する場合は、支持体側のドーブを先に流延して支持体上である程度乾燥させた後で、その上に重ねて流延することができる。又、3種以上のドーブを使用する場合、同時流延（共流延ともいう）と逐次流延を適宜組み合わせ流延し、積層構造のフィルムを作製することもできる。

【0181】同時流延もしくは逐次流延によって製膜されるこれらの方法は、乾燥されたフィルム上に塗布する方法とは異なり、積層構造の各層の境界が不明確になり、断面の観察で積層構造が明確には分かれないうことがあり、各層間の密着性を向上させる効果がある。

【0182】この方法で製造できるフィルムの乾燥膜厚としては特に制限はないが20～65 $\mu$ mのフィルムの製造で好ましく用いることができる。

【0183】又、本発明で用いられるセルロースエステルはフィルムにしたときの輝点異物が少ないものが、特に偏光板保護フィルムあるいは光学補償フィルムの支持体として好ましく用いられる。本発明において、輝点異物とは、2枚の偏光板を直交に配置し（クロスニコル）、この間にセルロースエステルフィルムを配置して、一方の面から光源の光を当てて、もう一方の面から

セルロースエステルフィルムを観察したときに、光源の光がもれて見える点のことである。

【0184】このとき評価に用いる偏光板は輝点異物がない保護フィルムで構成されたものであることが望ましく、偏光子の保護にガラス板を使用したものが好ましく用いられる。輝点異物の発生は、セルロースエステルに含まれる未酢化のセルロースがその原因の1つと考えられ、対策としては、未酢化のセルロース量の少ないセルロースエステルを用いることや、また、セルロースエステルを溶解したドープ液の汙過等により、除去、低減が可能である。又、フィルム膜厚が薄くなるほど単位面積当たりの輝点異物数は少なくなり、フィルムに含まれるセルロースエステルの含有量が少なくなるほど輝点異物は少なくなる傾向がある。

【0185】輝点異物は、輝点の直径0.01mm以上のものが200個/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、更に好ましくは、100個/cm<sup>2</sup>以下、50個/cm<sup>2</sup>以下、30個/cm<sup>2</sup>以下、10個/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましいが、特に好ましくは、0であることである。

【0186】又、0.005~0.01mm未満の輝点についても200個/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、更に好ましくは、100個/cm<sup>2</sup>以下、50個/cm<sup>2</sup>以下、30個/cm<sup>2</sup>以下、10個/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましいが、特に好ましいのは、輝点が0の場合である。0.005mm以下の輝点についても少ないものが好ましい。

【0187】輝点異物を汉過によって除去する場合、セルロースエステルを単独で溶解させたものを汉過するよりも可塑剤を添加混合した組成物を汉過することが輝点異物の除去効率が高く好ましい。汉材としては、ガラス繊維、セルロース繊維、汉紙、四フッ化エチレン樹脂などのフッ素樹脂等の従来公知のものが好ましく用いられるが、セラミックス、金属等も好ましく用いられる。絶対汉過精度としては50μm以下のものが好ましく、更に好ましくは、30μm以下、10μm以下であるが、特に好ましくは、5μm以下のものである。

【0188】これらは、適宜組み合わせで使用することもできる。汉材はサーフェスタイプでもデプスタイプでも用いることができるが、デプスタイプの方が比較的に目詰まりしにくく好ましく用いられる。

【0189】本発明に係る偏光板について説明する。本

発明に係る偏光板は、一般的な方法で作製することができる。例えば、本発明のセルロースエステルフィルムをアルカリ処理し、沃素溶液中に浸漬延伸して作製した偏光膜の両面に、完全ケン化型ポリビニルアルコール水溶液を用いて貼り合わせる方法がある。上記記載のアルカリケン化処理とは、このときの水系接着剤の濡れを良くし、接着性を向上させるために、セルロースエステルフィルムを高温の強アルカリ液中に浸ける処理を示す。

【0190】偏光板の主たる構成要素である偏光膜とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子であり、現在知られている代表的な偏光膜は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムで、これはポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと二色性染料を染色させたものがある。これらは、ポリビニルアルコール水溶液を製膜し、これを一軸延伸させて染色するか、染色した後一軸延伸してから、好ましくはホウ素化合物で耐久性処理を行ったものが用いられている。該偏光膜の面上に本発明のセルロースエステルフィルムによる偏光板用保護フィルムである透明なプラスチックフィルムが張り合わされて偏光板を形成する。

【0191】以上のようにして得られるセルロースエステルフィルムは、透明性に優れ、光学的に等方性であり、引き裂き強度に代表される機械的強度も十分あり、しかもカールが小さいので光学用フィルム、特に偏光板用保護フィルムとして有用であり、更に、反射防止加工、帯電防止加工、クリアハードコート加工、防眩加工を適宜行うことも出来る。

【0192】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0193】実施例1

《ドープの調製》表1に記載の材料を所定量、加圧密閉容器に投入し、80℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステル及びその他の添加剤を完全に溶解させドープを得た。次いで、ドープを流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積汉紙(株)製の安積汉紙No.244を使用して汉過し、表1に記載のドープ1~12を各々、調製した。

【0194】

【表1】



ドープ液	固形分濃度 (%)	セルロース エステル	X	Y	紫外線 吸収剤	可塑剤	マット剤	帯電 防止剤	有機溶媒
1	21.1	CAP(100kg)	2.0	0.8	B	1	F	—	酢酸エチル(357kg) エタノール(63kg)
2	21.1	CAP(100kg)	2.0	0.8	A	2	F	—	メチレンクロライド(363kg) エタノール(32kg)
3	21.9	CAP(100kg)	2.0	0.8	A	3	F	—	メチレンクロライド(368kg) エタノール(32kg)
4	21.9	CAP(75kg)	2.0	0.8	A	3	F	G	メチレンクロライド(368kg) エタノール(32kg)
5	22.6	CAP(100kg)	2.0	0.8	A	3	F	—	メチレンクロライド(354kg) エタノール(31kg)
6	23.0	CAP(100kg)	2.0	0.8	B	1	F	—	メチレンクロライド(345kg) エタノール(30kg)
7	23.8	CAP(75kg)	2.0	0.8	A	3	F	G	メチレンクロライド(331kg) エタノール(29kg)
8	23.5	CAP(100kg)	2.0	0.8	A	3	F	—	メチレンクロライド(336kg) エタノール(29kg)
9	19.3	CAP(100kg)	2.0	0.8	B	1	F	—	メチレンクロライド(432kg) エタノール(38kg)
10	19.1	CAP(100kg)	2.0	0.8	A	3	F	—	メチレンクロライド(437kg) エタノール(38kg)
11	21.9	CAP(99kg) TAC(1kg)	2.0	0.8	A	3	F	—	メチレンクロライド(368kg) エタノール(32kg)
12	21.9	CAP(90kg) TAC(10kg)	2.0	0.8	A	3	F	—	メチレンクロライド(368kg) エタノール(32kg)

X：アセチル基の置換度

Y：プロピオニル基またはブチリル基の置換度

## 【0195】

CAP (セルロースアセートプロピオネート)：アセチル置換度2.0、プロピオニル基置換度0.8、数平均分子量100,000

TAC (トリアセチルセルロース)：酢化度61%

(紫外線吸収剤A (下記の3種混合物))

チヌビン326 (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製) 0.3kg

チヌビン109 (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製) 0.5kg

チヌビン171 (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製) 0.5kg

(紫外線吸収剤B (下記の2種混合物))

チヌビン326 (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製) 0.5kg

チヌビン328 (チバスペシャルティケミカルズ (株) 製) 0.5kg

可塑剤1 (トリフェニルホスフェート、融点48.5℃) 11kg

可塑剤2 (エチルフタリルエチルグリコレート、融点25℃未満)

4kg

可塑剤3 (下記の2種混合物)

トリフェニルホスフェート 7kg

エチルフタリルエチルグリコレート 3kg

マット剤F (アエロジルR972V (日本アエロジル (株) 製))

0.1kg

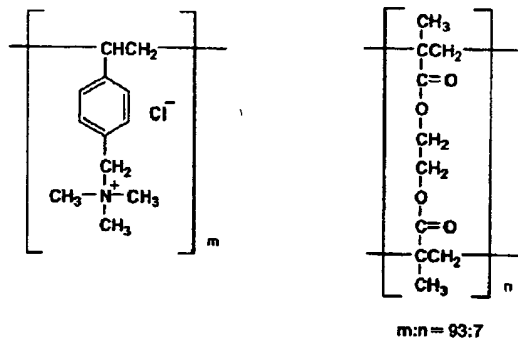
帯電防止剤 (P-1)

25kg

## 【0196】

## 【化3】

P-1



【0197】《セルロースエステルフィルム1、2の作製》表1に記載のドーブ1、ドーブ2を各々用いて、図1の装置（支持体の有効乾燥長60m）により、ドーブ温度35℃、支持体温度35℃に調整して、ダイから支持体上に表2の乾燥後の膜厚になるように流延した。

【0198】支持体上での乾燥風温度は40℃とした。約1周したところで支持体の温度を15℃として、生乾きのフィルムを支持体から剥離した。次いで、70℃のオープン中をロール搬送させながら、5分間乾燥させ、更に130℃で15分間乾燥させ、セルロースエステルフィルム1、2を各々作製した。

【0199】《セルロースエステルフィルム11の作製》表2に記載のドーブを用いて、図1の装置（支持体の有効乾燥長60m）により、ドーブ温度35℃、支持体温度35℃に調整して、ダイから支持体上に表2の乾燥後の膜厚になるように流延した。ダイは図2記載のものを使用し、ドーブ3をドーブ4で挟むようにして支持体上に同時に流延した。

【0200】支持体上での乾燥風温度は40℃とした。約1周したところで支持体の温度を15℃として、生乾きのフィルムを支持体から剥離した。次いで、70℃のオープン中をロール搬送させながら、2分間乾燥させ、更にテンターにより巾保持しながら100℃、1分間乾燥させて、ウェブ中の残留溶媒量が1質量%以下となるまで130℃で乾燥させ、セルロースエステルフィルム11を作製した。

【0201】乾燥後ドーブ3によって形成される部分が膜厚50μm、ドーブ4で形成される部分が膜厚5μmずつでフィルムとしてのドライ膜厚が60μmとなるようにした。

【0202】《セルロースエステルフィルム12の作製》ドーブ3の代わりにドーブ8を使用し、ドーブ4の代わりにドーブ7で挟むようにして支持体上に同時に流延した以外は、上記のセルロースエステルフィルム11と同様の方法でセルロースエステルフィルム12を作製した。

【0203】《セルロースエステルフィルム3～10の作製、比較のセルロースエステルフィルム13～15の作製》表2に記載のドーブを用いて、図1の装置（支持

体の有効乾燥長60m）により、ドーブ温度35℃、支持体温度35℃に調整して、ダイから支持体上に表2の乾燥後の膜厚になるように流延した。

【0204】支持体上での乾燥風温度は40℃とした。約1周したところで支持体の温度を15℃として、生乾きのフィルムを支持体から剥離した。

【0205】次いで、テンターを用いて支持体から剥離したフィルムの両端を把持しながら100℃で5分乾燥し、更に130℃のオープン中をロール搬送させながら、ウェブ中の残留溶媒量が1質量%以下となるまで乾燥させ、セルロースエステルフィルム3～10、比較のセルロースエステルフィルム13～15を作製した。

【0206】《セルロースエステルフィルム16、17の作製》表1に記載のドーブ11、ドーブ12を各々用いて、図1の装置（支持体の有効乾燥長60m）により、ドーブ温度35℃、支持体温度35℃に調整して、ダイから支持体上に表2の乾燥後の膜厚になるように流延した。

【0207】支持体上での乾燥風温度は40℃とした。約1周したところで支持体の温度を15℃として、生乾きのフィルムを支持体から剥離した。次いで、70℃のオープン中をロール搬送させながら、5分間乾燥させ、次いで、テンターによる巾保持を行いながら、100℃、5分間乾燥させ、更に120℃でウェブ中の残留溶媒量が1質量%以下となるまで乾燥させ、セルロースエステルフィルム16、17を各々作製した。

【0208】得られたセルロースエステルフィルム試料を下記に記載のように、ロールの汚れの評価及び得られたフィルムのカール及び引き裂き強度を測定し、結果を表2に示した。

【0209】《セルロースエステルの置換度の測定》ASTM-D817-96に規定の方法に準じて行った。

【0210】《セルロースエステルの数平均分子量の測定》高速液体クロマトグラフィにより下記条件で測定する。

【0211】溶媒：アセトン

カラム：MPW×1（東ソー（株）製）

試料濃度：0.2質量/v%

流量：1.0ml/分

試料注入量：300μl

標準試料：ポリメタクリル酸メチル（Mw=188, 200）

温度：23℃

《フィルムの引き裂き強度の測定》JIS-K7128

Bに規定の方法に準じてフィルムの縦方向（長手方向）と横方向（巾手方向）を測定し、両者の平均値で表した。

【0212】《カール値の測定》フィルム試料を23℃、55%RH環境下で48時間放置後、該フィルムを長手方向（製膜方向）2mm、幅手方向50mmに切断

する。さらに、そのフィルム小片を  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、55% RH 環境下で 24 時間調湿し、曲率スケールを用いて、該フィルムと合致するカーブを有する曲率半径を確認し、その曲率半径 (1/m) を該フィルムのカール値とした。

【0213】《ロール汚れの評価方法》15000m のセルロースエステルフィルムを作製した後、ステンレスバンド支持体から剥離したフィルムが接する一本目のロールの汚れ具合を目視で観察し、以下のランクに分けて評価した。

#### 【0214】

◎：ロールが汚れているのが全くわからない

○：ロールのごく一部がかすかに汚れている

△：ロールが全面的にかすかに汚れている

×：ロールが全面的に汚れている

◎～△は生産が続けられるレベル

×は生産を中断してロールの清掃が必要なレベル得られた結果を表2に示す。

#### 【0215】

【表2】

セルロースエステル フィルム	ドープ液	ドープ膜形成時 の搬送速度 m/min	テンター	乾燥膜厚 $\mu\text{m}$	カール	ロールの汚れ	引き裂き強度	備考
1	1	30	無し	65	30	△	14	本発明
2	2	30	無し	65	25	○	16	本発明
3	3	30	有り	65	20	○	18	本発明
4	5	40	有り	65	5	◎	18	本発明
5	5	60	有り	55	10	◎	14	本発明
6	6	40	有り	65	10	◎	14	本発明
7	8	40	有り	65	5	◎	16	本発明
8	5	60	有り	65	15	○	18	本発明
9	8	60	有り	55	10	◎	14	本発明
10	8	100	有り	40	20	◎	10	本発明
11	4,3 共流延	35	有り	60	15	○	14	本発明
12	7,8 共流延	40	有り	60	10	◎	14	本発明
13	9	25	有り	80	50	×	13	比較例
14	9	25	有り	40	80	×	8	比較例
15	10	25	有り	80	45	×	11	比較例
16	11	50	有り	45	10	○	12	本発明
17	12	50	有り	30	5	○	8	本発明

【0216】表2から、本発明の製造方法では剥離ロールの汚れが少なく、また、本発明の製造方法で得られたセルロースエステルフィルムはカールが少なく、且つ、引き裂き強度にも優れていることが明らかである。

【0217】更に、本発明の試料セルロースエステルフィルム11及び12は周波数20Hzにおけるインピーダンスの絶対値が  $10^6 \Omega$  以上であり、スジ故障等もなく画質が良好で平面性に優れていた。又、可塑剤として  $25^\circ\text{C}$  以上の融点を有する可塑剤と  $25^\circ\text{C}$  未満の融点を有する可塑剤を有する可塑剤を用いるとカールが少なくなり、更に  $20^\circ\text{C}$  以下の融点を有するUV吸収剤を含むことによってよりロール汚れが少なくなることが確認された。

#### 【0218】実施例2

実施例1で得られた、表2に記載のセルロースエステルフィルム1～12、16、17及び比較のセルロースエステルフィルム13～15を各々、偏光板用保護フィルムとして用い、下記の方法に従って偏光板を作製し、得られた偏光板を液晶ディスプレイに取り付け、画質の評価を行った。

【0219】《偏光膜の作製》厚さ  $120 \mu\text{m}$  のポリビニルアルコールフィルムをヨウ素1部、ヨウ化カリウム2部、ホウ酸4部を含む水溶液に浸漬し、 $50^\circ\text{C}$  で4倍

に延伸して偏光膜を得た。

#### 【0220】《偏光板の作製》

(1) 保護フィルムとして、長手方向30cm、巾手方向18cmに切り取ったセルロースエステルフィルム試料2枚を  $2\text{m} \times 1/\text{リットル}$  の水酸化ナトリウム溶液に  $60^\circ\text{C}$  で1分間浸漬し、さらに水洗、乾燥させた。

【0221】(2) 2枚のセルロースエステルフィルム試料と同サイズに調整した上記記載の偏光膜を固形分2質量%のポリビニルアルコール接着剤槽中に1～2秒間浸漬する。

【0222】(3) 前記の偏光膜に付着した過剰の接着剤を軽く取り除き、前記セルロースエステルフィルム試料のB面上にのせ、さらにもう1枚の前記セルロースエステルフィルム試料のB面と接着剤とが接する様に積層し配置する。

【0223】(4) ハンドローラで積層された偏光膜とセルロースエステルフィルムとの積層物の端部から過剰の接着剤及び気泡を取り除きはり合わせる。ハンドローラは、 $20 \sim 30 \text{N}/\text{cm}^2$  の圧力をかけて、ローラスピードは約  $2\text{m}/\text{分}$  とした。

【0224】(5)  $80^\circ\text{C}$  の乾燥器中に得られた試料を2分間放置し、偏光板を作製した。次いで、得られた偏光板を下記のようにして液晶パネルに組み込み、表示装

置としての特性を評価した。

【0225】《表示装置としての特性評価》15型TF T型カラー液晶ディスプレイLA-1529HM (NEC製)の偏光板を剥がし、上記で作製した各々の偏光板を液晶セルのサイズに合わせて断裁した。液晶セルを挟むようにして、前記作製した偏光板2枚を偏光板の偏光軸がもとと変わらないように互いに直交するように貼り付け、15型TF T型カラー液晶ディスプレイを作製し、セルロースエステルフィルムの偏光板としての特性を評価したところ、本発明のセルロースエステルフィルム1~12、16、17を偏光板保護フィルムとして用いた場合、カールが少なく、偏光板が作製が容易であっ

(材料)

メチレンクロライド	245kg
エタノール	82kg
CAP (セルロースアセテートプロピオネート：アセチル置換度2.0、プロピオニル基置換度0.8、数平均分子量100,000)	

	100kg
チヌビン326 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	0.5kg
チヌビン109 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	0.7kg
チヌビン171 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	0.7kg
トリフェニルホスフェート	3kg
エチルフタリルエチルグリコレート	4kg
アエロジルR200V (日本アエロジル(株)製)	0.1kg

《セルロースエステルフィルムの作製》ドープを、図1の装置(支持体の有効乾燥長60m)により、ドープ温度35℃、支持体温度35℃に調整して、ダイから支持体上に乾燥後の膜厚が5040μmとなるように幅1.5mで流延した。支持体上での乾燥風温度は40℃とした。約1周したところで支持体の温度を15℃として、支持体から30m/分の製膜速度で剥離張力160N/mにて剥離した。次いで、60℃の乾燥ゾーンの中をテンターにより横方向の延伸倍率が×1.03倍となるようにしながら搬送させて、残留溶媒量が10%未満となるまで乾燥させ、更に130℃で15分間乾燥させ、セルロースエステルフィルムを作製した。乾燥工程の搬送張力は100N/mで行った。

【0228】《輝点異物の測定》直交状態(クロスニコル)に二枚の偏光板を配置して透過光を遮断し、二枚の偏光板の間に上記のセルロースエステルフィルムを置く。偏光板はガラス製保護板のものを使用した。片側から光を照射し、反対側から光学顕微鏡(50倍)で1cm<sup>2</sup>当たりの直径0.01mm以上の輝点の数をカウントした。

【0229】《レターデーション値(Rt、R0)及び遅相軸角度の測定》自動複屈折率計KOBRA-21ADH(王子計測機器(株)製)を用いて試料10~12及び実施例1における試料8を23℃、55%RHの環境下で、590nmの波長において3次元屈折率測定を行い、遅相軸角θ及び屈折率Nx、Ny、Nzを求め

た。又、偏光板断裁時の端部の剥がれも起こらず、平面性も良好であり、液晶ディスプレイなどの画像表示装置用の偏光板として優れていることが確認された。

【0226】実施例3

《ドープの調製》下記の材料を所定量、加圧密閉容器に投入し、80℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステル及びその他の添加剤を完全に溶解させドープを得た。次いで、ドープを流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積沔紙(株)製の安積沔紙No.244を使用して沔過し、調製した。

【0227】

た。下記一般式(1)及び(2)に従って厚み方向のレターデーション値Rtと面内方向のレターデーション値R0を算出した。

【0230】

一般式(1)

$$R_t \text{ 値} = ((N_x + N_y) / 2 - N_z) \times d$$

一般式(2)

$$R_0 \text{ 値} = (N_x - N_y) \times d$$

式中、Nxはフィルム面内の遅相軸方向の屈折率、Nyはフィルム面内の進相軸方向の屈折率、Nzは厚み方向におけるフィルムの屈折率、dはフィルムの厚み(nm)をそれぞれ表す。

【0231】実施例1と同様に、カール値、ロール汚れ、引き裂き強度を調べた結果、カールは10、ロール汚れ◎、引き裂き強度11gであった。面内レターデーションR0は0.5nmであり、遅相軸角5°であり、Rtは50nmであった。直径0.01mm以上の輝点異物は0個/cm<sup>2</sup>であった。

【0232】実施例2記載の方法に従って、本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板及び表示装置を作製した結果、本発明のセルロースエステルフィルムはカールが少なく、偏光板作製が容易であり、又、偏光板断裁時の端部の剥がれも起こらず、平面性も良好であった。更に、この偏光板を用いて作製した表示装置はコントラストに優れ、液晶ディスプレイなどの画像表示装置用の偏光板として優れているこ

とが確認された。

#### 【0233】実施例4

《ドーブの調製》下記の材料を所定量、加圧密閉容器に投入し、80℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステル及びその他の添加剤を完

全に溶解させドーブを得た。次いで、ドーブを流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積沔紙(株)製の安積沔紙No. 244を使用して沔過し、調製した。

#### 【0234】

(材料)

メチレンクロライド	245kg
エタノール	82kg
CAB(セルロースアセテートブチレート):アセチル置換度1.8、ブチリル基置換度0.7	100kg
チヌビン326(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	0.5kg
チヌビン109(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	0.7kg
チヌビン171(チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	0.7kg
トリフェニルホスフェート	83kg
エチルフタリルエチルグリコレート	4kg
アエロジルR972V(日本アエロジル(株)製)	0.1kg

《セルロースエステルフィルムの作製》ドーブを、図1の装置(支持体の有効乾燥長60m)により、ドーブ温度33℃、支持体温度33℃に調整して、ダイから支持体上に乾燥後の膜厚が48μmとなるように幅1.5mで流延した。支持体上での乾燥風温度は38℃とした。約1周したところで支持体の温度を15℃として、支持体から30m/分の製膜速度で剥離張力160N/mにて剥離した。次いで、60℃の乾燥ゾーンの中をテンターにより横方向の延伸倍率が×1.03倍となるように搬送させて、残留溶媒量が10%未満となるまで乾燥させ、更に115℃で15分間乾燥させ、セルロースエステルフィルムを作製した。尚、乾燥工程の搬送張力は120N/mで行った。

【0235】実施例3と同様に、カール値、ロール汚れ、引き裂き強度、レターデーション値、遅相軸角度及び輝点異物を調べた結果、カールは12、ロール汚れ

◎、引き裂き強度9gであった。面内リターデーションR0は1nmであり、遅相軸角10°であり、Rtは40nmであった。直径0.01mm以上の輝点異物は0個/cm<sup>2</sup>であった。

【0236】実施例2記載の方法に従って、本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板及び表示装置を作製した結果、本発明のセルロースエステルフィルムはカールが少なく、偏光板が作製が容易であった。又、偏光板断裁時の端部の剥がれも起こらず、平面性も良好であった。更に、この偏光板を用いた表示装置は比較例と比べてコントラストに優れ、液晶ディスプレイなどの画像表示装置用の偏光板として優れていることが確認された。

#### 【0237】実施例5

下記の組成物を調製した。

#### 【0238】

《塗布組成物(1)の調製(帯電防止層作製用)》

ダイナールBR-108(三菱レーヨン(株)製)	0.5質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	60質量部
メチルエチルケトン	20質量部
乳酸エチル	5質量部
メタノール	8質量部
導電性ポリマー樹脂P-1(平均粒径0.1μm)	0.5質量部

《塗布組成物(2)の調製(クリアハードコート層作製用)》

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60質量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20質量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	20質量部

ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤	4質量部
酢酸エチル	50質量部
メチルエチルケトン	50質量部
イソプロピルアルコール	50質量部

《塗布組成物(3)の調製(防眩層作製用)》

酢酸エチル	50質量部
-------	-------

メチルエチルケトン	50質量部
イソプロピルアルコール	50質量部
サイリシア431 (平均粒径2.5 $\mu\text{m}$ (富士シリシア化学(株)製))	5質量部
アエロジルR972V (平均粒径16 nm (日本アエロジル(株)製))	2質量部

以上を高速攪拌機 (TKホモミキサー、特殊機化工業 (株) 製) で攪拌し、その後衝突型分散機 (マントンゴーリン、ゴーリン (株) 製) で分散した後、下記の成分を添加した。

【0239】

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	60質量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	20質量部
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	20質量部
ジメトキシベンゾフェノン光反応開始剤	4質量部
《塗布組成物(4)の調製(バックコート層作製用)》	
アセトン	32質量部
酢酸エチル	50質量部
イソプロピルアルコール	4質量部
ジアセチルセルロース	0.5質量部
超微粒子シリカ (アエロジルR972V) 2%アセトン分散液	
(日本アエロジル(株)製)	0.1質量部

実施例3で作製したセルロースアセテートプロピオネートフィルム片面に塗布組成物(4)をウェット膜厚13  $\mu\text{m}$ となるように押し出しコートし、乾燥温度80℃にて乾燥させた。このセルロースアセテートプロピオネートフィルムのもう一方の面に塗布組成物(1)をウェット膜厚で9  $\mu\text{m}$ となるようにワイヤーバーコートにて搬送速度30m/分で塗布し、次いで80℃に設定された乾燥部で乾燥して乾燥膜厚で約0.1  $\mu\text{m}$ の樹脂層を設けた。次いで、塗布組成物(2)をウェット膜厚で13  $\mu\text{m}$ となるようにグラビアコートにて塗設し、80℃に設定された乾燥部で乾燥した後、紫外線を120 mJ/cm<sup>2</sup>照射して硬化させ、乾燥膜厚で5  $\mu\text{m}$ の樹脂層を設けた。これを本発明のセルロースエステルフィルム20とする。

【0240】又、塗布組成物(2)を塗布組成物(3)に変更した以外は同様にして塗布組成物(1)、塗布組成物(3)、塗布組成物(4)を塗設したセルロースア

セテートプロピオネートフィルムを作製した。これを本発明のセルロースエステルフィルム21とする。

【0241】本発明のセルロースエステルフィルム20のクリアハードコート層の上に下記反射防止層用塗布組成物1をウェット膜厚で10  $\mu\text{m}$ 塗布し、乾燥後300 mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後(屈折率:1.82、膜厚:77 nm)、下記反射防止層用塗布組成物2をウェット膜厚で10  $\mu\text{m}$ 塗布し、80℃、30分で乾燥し(屈折率は:1.45で、膜厚:90 nm)本発明のセルロースエステルフィルム22を作製した。本発明のセルロースエステルフィルム20に代えて、本発明のセルロースエステルフィルム21を用いた以外は同様にして、防眩層の上に下記反射防止層用塗布組成物1及び2を塗設して本発明のセルロースエステルフィルム23を作製した。

【0242】

《反射防止層用塗布組成物1の調製》

チタンポリマー (テトラブトキシチタンの縮合物 日本曹達製: B-4)	
	125 g
n-ブタノール	1200 g
イソプロピルアルコール	1200 g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート単量体	3 g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート2量体	1 g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート3量体以上の成分	1 g
ジメトキシベンゾフェノンUV開始剤	0.1 g
γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5 g
《反射防止層用塗布組成物2の調製》	
テトラエトキシシラン加水分解物*	180 g

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	5 g
シクロヘキサノン	3200 g

## \*テトラエトキシシラン加水分解物の調製方法

テトラエトキシシラン250gにエタノール380gを加え、この溶液に3gの濃塩酸を235gの水に溶解した塩酸水溶液を室温でゆっくり滴下した。滴下後、3時間室温で攪拌して調製した。

【0243】実施例2記載の方法に従って、本発明のセルロースエステルフィルム20、21、22、23を各々偏光板保護フィルムとして用いて偏光板及び液晶表示装置を作製した。偏光板作製の際は塗布組成物(4)を塗設した面を偏光子と貼合した。その結果、本発明のセルロースエステルフィルムはカールが少なく、偏光板の作製が容易であった。又、20Hzにおけるインピーダンスの絶対値はいずれも $4 \times 10^5 \Omega$ を超えていた。

又、偏光板断裁時の端部の剥がれも起こらず、平面性も

## (材料)

メチレンクロライド	245 kg
エタノール	82 kg
CAP (セルロースアセテートプロピオネート: アセチル置換度2.0、プロピオニル基置換度0.8、数平均分子量100,000)	

	100 kg
チヌビン326 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	0.7 kg
チヌビン109 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	1.0 kg
チヌビン171 (チバスペシャルティケミカルズ(株)製)	1.0 kg
トリフェニルホスフェート	10 kg
エチルフタリルエチルグリコレート	5 kg
アエロジルR972V (日本アエロジル(株)製)	0.1 kg

《セルロースエステルフィルムの作製》ドープを、図1の装置(支持体の有効乾燥長60m)により、ドープ温度35℃、支持体温度35℃に調整して、スリットダイから支持体上に乾燥後の膜厚が40μmとなるように幅1.5mで流延した。支持体上での乾燥風温度は40℃とした。約1周したところで支持体の温度を15℃として、支持体から35m/分の製膜速度で剥離張力160N/mにて剥離した。次いで、90℃の乾燥ゾーンの中をテンターにより幅方向の延伸倍率が $\times 1.07$ 倍となるようにしながら搬送させて、残留溶媒量が10%となるまで乾燥させ、更に119℃で15分間乾燥させ、セルロースエステルフィルムを作製した。

【0246】実施例1と同様に、カール値、ロール汚れ、引き裂き強度を調べた結果、カールは15、ロール汚れ◎、引き裂き強度10gであった。面内リターデーションR0は0.2nmであり、遅相軸角2°であり、Rもは40nmであった。直径0.01mm以上の輝点異物は0個/cm<sup>2</sup>であった。

【0247】実施例2記載の方法に従って、本発明のセルロースエステルフィルムを偏光板保護フィルムとして偏光板及び表示装置を作製した結果、本発明のセルロースエステルフィルムはカールが少なく、偏光板作製が容

良好であった。更に、この偏光板を用いた液晶表示装置は比較例と比べてコントラストに優れ、液晶ディスプレイなどの画像表示装置用の偏光板として優れていることが確認された。

## 【0244】実施例6

《ドープの調製》下記の材料を所定量、加圧密閉容器に投入し、80℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステル及びその他の添加剤を完全に溶解させドープを得た。次いで、ドープを流延する温度まで下げて一晩静置し、脱泡操作を施した後、溶液を安積沔紙(株)製の安積沔紙No. 244を使用して沔過し、調製した。

## 【0245】

易であり、又、偏光板断裁時の端部の剥がれも起こらず、平面性も良好であった。更に、この偏光板を用いて作製した表示装置はコントラストに優れ、液晶ディスプレイなどの画像表示装置用の偏光板として優れていることが確認された。

## 【0248】

【発明の効果】本発明により、剥離ロールの汚れが少ないセルロースエステルフィルムの製造方法、及びその製造方法により、カールが少なく、且つ、高い引き裂き強度を有するセルロースエステルフィルム、それを用いる偏光板及び表示装置を提供することが出来た。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のセルロースエステル積層フィルムの製造装置の一例を示す工程図である。

【図2】本発明の製造方法で用いられるスリットダイの断面図を表す。

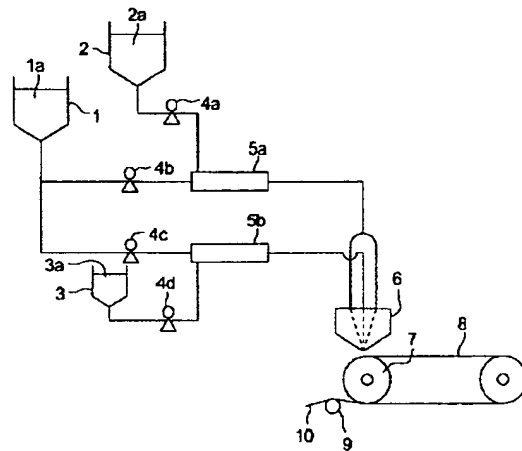
## 【符号の説明】

- 1 ドープ液タンク
- 1a ドープ液
- 2 微粒子添加液タンク
- 2a 微粒子添加液
- 3 タンク

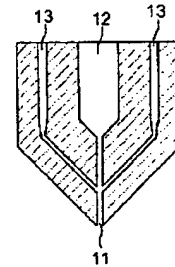
3a 紫外線吸収剤添加液  
4a ポンプ  
4b ポンプ  
4c ポンプ  
4d ポンプ  
5a インラインミキサー  
5b インラインミキサー  
6 スリットダイ

7 ドラム  
8 流延ベルト  
9 ローラ  
10 セルロースエステル積層フィルム  
11 流延口  
12 スリット  
13 スリット

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 8 K 5/00  
C 0 8 L 1/10  
G 0 2 B 5/30  
// B 2 9 K 1:00  
B 2 9 L 7:00

C 0 8 K 5/00  
C 0 8 L 1/10  
G 0 2 B 5/30  
B 2 9 K 1:00  
B 2 9 L 7:00

Fターム(参考) 2H049 BA02 BB13 BB33 BB65 BC09  
BC14

4F071 AA09 AE05 AF16 AH12 BB02  
BC12

4F205 AA01 AB07 AB11 AB14 AC05  
AG01 AH73 AR04 AR08 GA07  
GB02 GC07 GE22 GE24 GN22  
GN24 GN29

4J002 AB021 BD122 BG032 CP032  
DE097 DE147 DE237 DJ007  
DJ017 DJ037 DJ047 EJ066  
EU176 FD056 HA05